

УДК 502.37:66.094.941:661.16

ПОДВІЙНІ СОЛІ NH_4MPO_4 ЛУЖНОГО ГІДРОЛІЗУ НЕПРИДАТНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ В ЯКОСТІ МІКРОДОБРИВ

Р.В. Петрук, А.П. Ранський, О.О. Бобко, А.В. Томчук
Вінницький національний технічний університет,
вул. Хмельницьке шосе, 95, 21021, Вінниця, prgoma@mail.ru

В результаті проведених досліджень по переробці фосфоровмісних пестицидів отримано подвійні солі ортофосфорної кислоти NH_4MPO_4 , які можна використовувати як мікродобрива для ґрунтів, збіднених на мікроелементи, азот та фосфор. Експериментально доведено позитивні властивості синтезованих мікродобрив на зернові та інші культури рослин. Запропоновано новий метод порівняння впливу добрив та інших речовин на рослини. *Ключові слова:* гідроліз, мікродобрива, пестициди, обробка.

Двойные соли NH_4MPO_4 щелочного гидролиза непригодных фосфорсодержащих пестицидных препаратов и их исследование в качестве микроудобрений. Р.В. Петрук, А.П. Ранский, О.О. Бобко, А.В. Томчук. В результате проведенных исследований по переработке фосфорсодержащих пестицидов получены двойные соли ортофосфорной кислоты NH_4MPO_4 , которые можно использовать как микроудобрения для почв обедненных микроэлементами, азотом и фосфором. Экспериментально доказано положительные свойства синтезированных микроудобрений на зерновые, и другие культуры растений. Предложен новый метод сравнения влияния удобрений и других веществ на растения. *Ключевые слова:* гидролиз, микроудобрения, пестициды, обработка.

Double salts NH_4MPO_4 obtained by alkaline hydrolysis substandard phosphorus-containing pesticides and researching them as microfertilizers. R.V. Petruk, A.P. Ransky, O.O. Bobko, A.V. Tomchuk. As a result of research on processing of phosphorus-containing pesticides were received microfertilizers NH_4MPO_4 that can be used for soil depleted of minerals, nitrogen and phosphorus. Experimentally proved the positive properties of the synthesized microfertilizers on corn and other crop plants. Proposed a new method of comparing the impact of fertilizers and other substances in plants. *Keywords:* hydrolysis, micronutrient fertilizers, pesticides, processing.

Вступ

В Україні кожного року накопчується значна кількість високотоксичних промислових органічних відходів, до складу яких відносяться, зокрема, непридатні до використання

і заборонені до застосування пестицидні препарати (ПП~20 тис. тонн.). У світовій практиці найбільш поширеним є метод їх термічного знешкодження, який в технологічному відношенні є найбільш простим та дослідженим[1-3]. Але первинна простота самого технологічного процесу

термічного знешкодження ПП різко ускладнюється на декілька порядків при вирішенні питань очищення вторинних газових викидів, що при цьому утворюються. Вартість цієї операції сягає до 40% вартості всього технологічного процесу термічного знешкодження. Нами, враховуючи дефіцит органічної сировини в Україні, запропонована альтернативна термічному знешкодженню технологія реагентної переробки фосфоровмісних пестицидів (ФОП) із збереженням хімічної структури модифікованих діючих речовин та послідовним їх дослідженням в якості мікродобрих в ґрунтах України [4,10].

Так відомо, що подвійні солі металів ортофосфорної кислоти використовуються в якості добрив з 1857 року і вперше були описані Готфрід фон Струве. Мінерал, який містить подвійну сіль магнезії $MgNH_4PO_4$ називали в його честь - струвіта[5]. Він містить 17,7% магнезії, 10,2% хімічно-зв'язаного азоту та 22,5% фосфору, і широко використовується в якості мінеральних добрив. Схожі співвідношення хімічних елементів і в інших мікродобривах, що містять інші 3d-метали: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

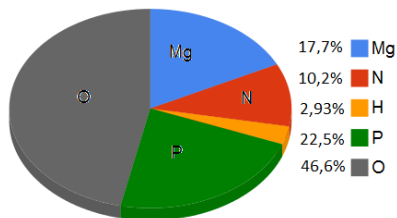


Рис 1. - Графічне зображення вмісту хімічних елементів у подвійній солі ортофосфату магнезії

В дослідженнях [6, 7] були показані переваги застосування мікродо-

брих для ґрунтів України на прикладах гречки, томатів, ячменю, кукурудзи, злакових трав, винограду, бобових, рису тощо.

Значна частина ґрунтів України збіднена формами бору[8], мангану, магнезії, кобальту, молібдену та, особливо, цинку. Для росту продуктивності всіх сільськогосподарських культур необхідно використовувати ці мікроелементи в широкому масштабі.

При цьому вміст рухомого цинку в ґрунтах України коливається для різних типів ґрунтів. Так, дерново-підзолисті, сірі опідзолені ґрунти Полісся характеризуються низьким вмістом рухомих форм молібдену (0,15–0,20 мг/кг ґрунту), бору (0,19–0,34), міді (0,39–0,94 мг/кг); манганом і цинком рослини середньо - і високозабезпечені. Ґрунти Лісостепу характеризуються середнім рівнем забезпечення рослин бором (0,56–1,08 мг/кг ґрунту), міддю (1,92–3,80), манганом (68–133), низьким і середнім рівнем забезпечення молібденом (0,14–0,60 мг/кг). Чорноземи звичайні і південні, каштанові, темно-каштанові характеризуються високим рівнем забезпечення рослин бором (0,88–3,34 мг/кг ґрунту), манганом (112–180), середнім –20. Значення мікроелементів і мікродобрих молібденом (0,22–0,40), низьким – цинком (0,08–0,34 мг/кг ґрунту) [9]. В зв'язку з вищезазначеним в Україні виробляються комбіновані добрива(селітри, карбамід) з добавками мікроелементів. Прикладом використання, виробництва та продажу мікродобрих в Україні є науково-виробничий центр «Реаком»(Міком).

Метою даної роботи є дослідження властивостей вторинних хімічних спо-

лук переробки фосфоровмісних пестицидних препаратів в якості мікродобрив для зернових рослин.

Експериментальна частина

Об'єктом для дослідження лужного гідролізу було взято некондиційний ФОП диметоат, який в Україні продається під назвою Бі-58 (0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойл-метил)-дітіофосфат), вироблений хімічною фірмою BASF (ТОВ «БАСФ Т.О.В.», м. Київ, Україна), кінцева дата споживання якого закінчилась у 2008 році. Окрім пестициду диметоат за даною методикою реагентної переробки досліджувались деякі інші фосфоровмісні пестицидні препарати[11]: антю, фозалон, метафос, карбофос, фенкаптон, фталофос, бенсулід, піперфос, азинфос-метил, амофос, цидіал, інтраціон, дифонат, хлормефос, каунтер, афідан, супрацид, сайфос.

Отримання подвійної солі магнію $MgNH_4PO_4$. В тригорлий реактор завантажили 52, 5 мл (0,1 моль) 40%-го розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 180 мл водного 20%-го розчину NaOH (0,9 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,5 годин при температурі 98-103°C. Далі реакційна маса нейтралізовувалась до pH=6-7, додавалась еквівалентна кількість солі магнію $MgCl_2$ (0,1 моль) та рідкого амоніаку NH_4OH (35 мл 10%-го розчину). Утворений осад, виділений фільтруванням на фільтрі Шота та промиванням холодною водою при 5°C. Вихід продукту склав 24,03 г (98,0 % мас).

Деякі інші подвійні солі ортофосфорної кислоти отримували аналогічним чином, що наведено в табл. 1.

Гідроліз ПП диметоат проводили в тригорлому реакторі обладнаному механічною мішалкою, зворотним холодильником Лібіха та крапельною воронкою. При цьому реактор мав зовнішній обігрів за допомогою бані з теплоносієм та контактним термометром для автоматичного регулювання температури[10].

Вміст загального фосфору у сполуках визначали методом амоній-молібдатного титрування, а металів – на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС та С-115 М1 з приставкою КАС 120.1.

Методика дослідження впливу мікродобрив на пшеницю. В пронумеровані чашки Петрі складалось декілька шарів(3-4) фільтрувального паперу, який змочувався дистильованою водою. Потім в кожну чашку вносились по 10 зернят пшениці таким чином, щоб вони знаходилися на певній відстані одне від одного. В кожну з чашок щоденно вносились по 10 крапель робочого розчину та 5-20 мл дистильованої води. Дослід продовжувалось протягом 3-х тижнів.

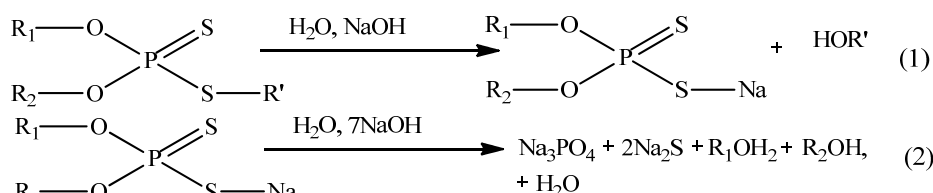
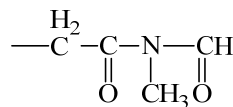
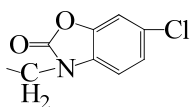
Після закінчення досліду здійснювались вимірювання довжини стебла кожної пророслої зернини. Також визначались загальна біомаса в кожній чашці та середня масу однієї зернини. Дані занесені до табл. 2. Графічні залежності середніх значень довжини стебла та біомаси наведено на рисунку 1,2.

Окрім пшениці було проведено дослідження на ячмені та кукурудзі. Побудовані залежності середньої біомаси від внесених добрив на рис. 3

дається декілька краплин кислоти для кращого розчинення. Далі доливається дистильованою водою до 50 мл. Аналогічно готується решта робочих розчинів. Їх склад наведено у табл. 3.

Результати та обговорення

Гідроліз наведених вище ПП проходить за загальною схемою[10]:


$$R' = -\overset{\text{H}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_3 \quad (\text{Bi-58}).$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{PO}_4) + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MCl}_x \longrightarrow \text{MNH}_4\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + x\text{NaCl}, \quad (3)$$

де $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg}$.

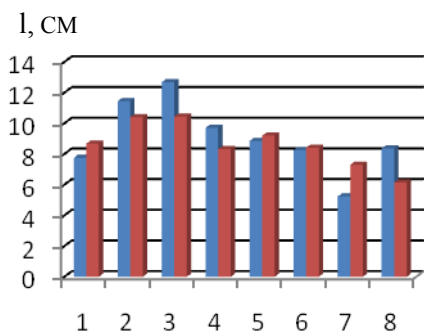
рмі подвійні солі лужного гідролізу
ПП класу ФОС отримані з високим
виходом в інтервалі 94,1-98,3% мас

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики подвійних солей ортофосфорної кислоти загальної формули MNH_4PO_4

№ п/п	Сполука	Мол. маса	Колір	t пл, °C	Знайдено Визначено, %			Вихід, % мас
					P	N	Me	
1	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	245,40	білий	розкл	$\frac{12,23}{12,61}$	$\frac{5,39}{5,70}$	$\frac{9,21}{9,91}$	98,0
2	MgNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	155,35	білий	розкл	$\frac{19,44}{19,93}$	$\frac{8,80}{9,01}$	$\frac{14,93}{15,65}$	94,1
3	FeNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	186,88	зелен.	>200	$\frac{15,95}{16,57}$	$\frac{7,03}{7,49}$	$\frac{28,05}{29,89}$	98,3
4	ZnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	196,45	білий	>200	$\frac{15,14}{15,76}$	$\frac{6,76}{7,13}$	$\frac{31,93}{33,29}$	96,6

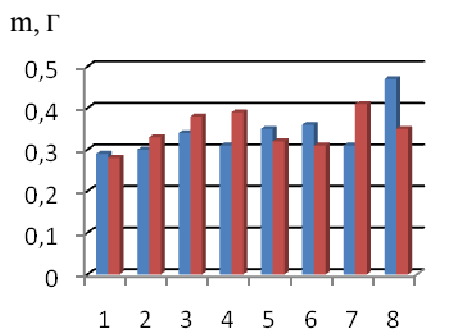
Як видно з залежності, що представлено на рис. 1 та 2 ріст довжини стебла має обернено пропорційний характер до значень біомаси. Анало-

гічна залежність є для ячменю і представлена на рис. 3 та 4 та для кукурудзи на рис. 5, 6.



№ чашки

Рис. 1 – Графічна залежність середньої довжини стебла для пшениці



№ чашки

Рис. 2 – Графічна залежність біомаси для пшениці

Таблиця 2. Характеристики пророслої пшениці

Індекс чашки	Довжина стебла, см										Середнє значення	Всхожість, %	Вага біомаси в чашці, г
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1,1	8,5	7,5	12	8	2	7,4	9	7,6	-	-	7,75	80	0,29
1,2	11	9	11,5	9,5	6	7,2	8,7	6,5	-	-	8,67	80	0,28
2,1	11	13	10,5	9	14,5	14	9,5	10	11,5	-	11,4	90	0,3
2,2	11	8,5	14,1	11	9,2	9	10	-	-	-	10,4	70	0,33
3,1	13	14	14	10,5	13	17	13	11,6	8	-	12,67	90	0,34
3,2	9,2	12,1	9,2	10,2	11,8	8,2	11,4	11,4	-	-	10,43	80	0,38
4,1	10,1	10	8,1	5,9	12,2	7,8	12,4	11,2	-	-	9,71	80	0,31
4,2	8,7	11	7,7	8,5	5	6	9,5	10,2	8,6	8,1	8,33	100	0,39
5,1	8	8,8	9,5	9,4	6,7	8,1	12,2	7,4	9,6	-	8,85	90	0,35
5,2	8,8	9,6	8,2	13,2	7,4	10	9	7,4	-	-	9,2	80	0,32
6,1	7	8,5	8,3	7,8	8,6	7,3	8,7	7,2	11,1	8,2	8,27	100	0,36
6,2	8,7	7,1	11,5	9,5	9	9,5	6,6	7,7	6,1	-	8,41	90	0,31
7,1	6,2	3,5	3,7	1,9	6,5	8,1	4,8	6,7	5,7	-	5,23	90	0,31
7,2	8,1	8,5	6,1	5,9	8	7,3	7,8	6,7	7,7	6,9	7,3	100	0,41
8,1	8,1	10	8,5	9,1	6,2	7,5	8,4	9,2	10	6,7	8,37	100	0,47
8,2	8	7,6	2,5	5,6	7,7	5,5	-	-	-	-	6,15	60	0,35

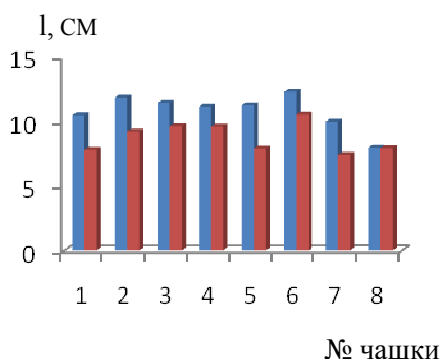


Рис. 3 – Графічна залежність середньої довжини стебла для ячменю

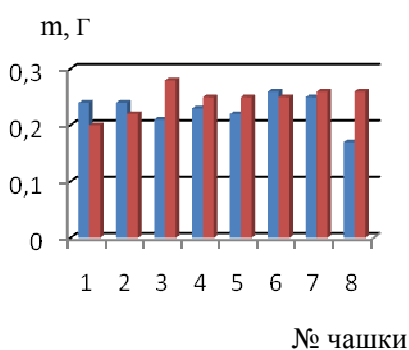


Рис. 4 – Графічна залежність біомаси для ячменю

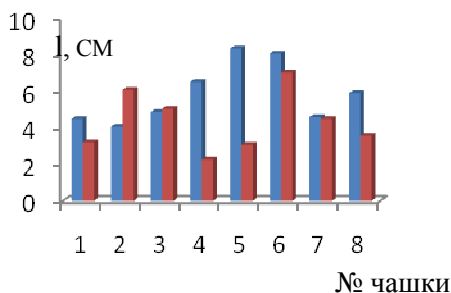


Рис. 5 – Графічна залежність середньої довжини стебла для кукурудзи

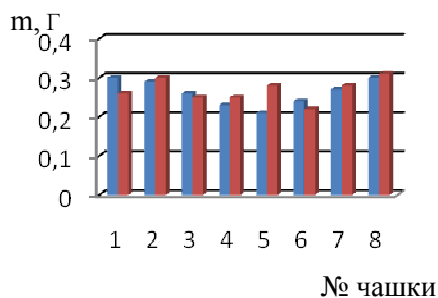


Рис. 6 – Графічна залежність біомаси для кукурудзи

Таблиця 3. Склад робочих розчинів для поливу досліджуваних зразків

Розчин	Склад	Маса, г	Об'єм розчину, мл	Концентрація розчину, % мас.
Суміш 1	FeNH ₄ PO ₄ , ZnNH ₄ PO ₄ , CoNH ₄ PO ₄ , CuNH ₄ PO ₄ , FeNH ₄ PO ₄ , MgNH ₄ PO ₄ . (суміш мікродобрів)	Кожного по 0,42	50	5
Суміш 2	карбамід* + суміш мікродобрів	1,25+1,25	50	5
Суміш 3	аміачна селітра ** + суміш мікродобрів	1,25 +1,25	50	5
Суміш 4	карбамід	2,5	50	5
Суміш 5	аміачна селітра	2,5	50	5
Суміш 6	MgNH ₄ PO ₄	2,5	50	5
Суміш 7	CuNH ₄ PO ₄	2,5	50	5
Суміш 8	дистильована вода	0	50	0

* карбамід - (H₂N)₂CO, ** аміачна селітра - NH₄NO₃

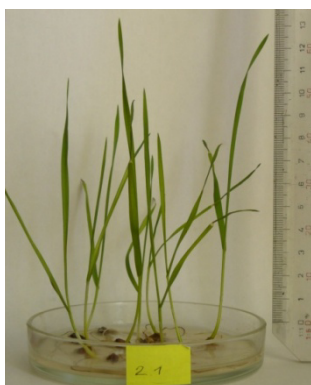


Рис. 7 - Зображення пророслої пшениці (чашка 2.1), що поливалась сумішшю мікродобрив та карбаміду



Рис. 8 - Зображення пророслої пшениці (чашка 7.2), що поливалась мікродобривом CuNH_4PO_4

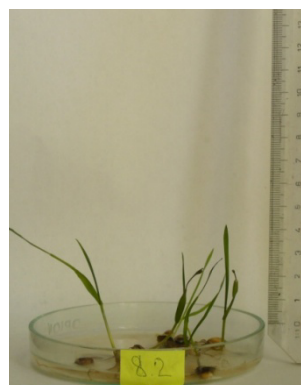


Рис. 9 - Зображення пророслої пшениці (чашки 8.2), що поливалась дистильованою водою

На рис. 7-9 зображені дослідні чашки в яких пророщувались зерна пшениці та поливалась, відповідно, сумішшю мікродобрив та карбаміду (рис. 7), мікродобривом CuNH_4PO_4 (рис. 8) та дистильованою водою (рис. 9). В результаті, видно чітку залежність між довжиною стебел та позитивним впливом поживного середовища досліджених мікродобрив, що були поміщені в чашки.

Висновки

1. Досліджена принципова можливість реагентної переробки некондиційних фосфоровмісних пестицидних препаратів шляхом їх лужного

гідролізу та отримання на їх основі подвійних солей ортофосфорної кислоти.

2. Отримані подвійні солі ортофосфорної кислоти загальної формули NH_4MPO_4 , які містять фосфор, азот та мікроелементи Zn, Fe, Co, Cu, Mg досліджені як мікродобрива на злакових культурах пшениці, ячменю та кукурудзи.

3. Експериментальним шляхом встановлено позитивні властивості синтезованих мікродобрив для зернових культур та, зокрема, пшениці, ячменю та кукурудзи.

Література

1. Богушевская К. К. Термические методы обезвреживания отходов / К. К. Богушевская, Г. П. Беспамятный. – Л.: Химия, 1975. – 176 с.
2. Ранский А.П. Термическое обезвреживание непригодных пестицидных препаратов/ Ранский А.П., Герасименко М.В., Петрук Р.В. // Химия ксенобиотиков. Сообщение III. Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №2. – С.65-71.
3. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. / Під ред. Петрака В.Г.- Вінниця: "УНІВЕРСУМ-Вінниця", 2003. – 254 с.

4. Хареба О.В. Вплив комплексного мікродобрива міком на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях // Наукові доповіді НУБіП України. – 2011. – Вип.2. – С.124–130.
5. <http://webmineral.com/data/Struvite.shtml>
6. Анспок П.И. Микроудобрения: Справочник. – 2-е изд., перер. и доп. / П.И. Анспок. – Л.: Агропромиздат, 1990. – 272 с.
7. Микроэлементы в окружающей среде /Под ред. П.А. Власюка. – К: Наукова думка, 1980. – 57 с.
8. Добролюбский О.К., Кривокапин Д.Р. Микроэлементный состав почв юга Украины // Микроэлементы в окружающей среде. – Киев: Наук думка. 1980. – С. 52–54.
9. Гудзь В.П., Лісвал А.П., Андрієнко В.О., Рибак М.Ф. Землеробство з основами ґрунтознавства і агрохімії: Підручник / За редакцією В.П.Гудзя. – К.:Центр учбової літератури, 2007.– 408с.
10. Ранський А.П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів / Ранський А.П., Петрук Р.В. // Вісник НАУ 2012. – №1. – С. 81-88.
11. Мельников Н.Н. Химические средства защиты растений (пестициды): Справочник / Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Пылова Т.Н. – М.: Химия, 1980. – 288 с.

УДК 330.34 + 316. 42 (075. 8)

ВИБІР МЕТОДОЛОГІЇ ЗБАЛАНСОВАНОГО РОЗВИТКУ: СИНЕРГЕТИЧНИЙ ПІДХІД

Ю.М. Саталкін, А.А. Кремова

Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління,
вул. Урицького, 35, 03035 Київ, deacorporpolicy@gmail.com

Збалансований (сталий) розвиток суспільства (ЗРС) розглядається як складний синергетичний процес збалансованої інтеграції, взаємодії соціальних, економічних, екологічних систем, сфер життєдіяльності суспільства. Відповідно наведена концептуальна структурна модель синергетичної методології ЗРС, ключовим елементом якої є тематичні методології соціоприродного синергізму: соціоприродної коеволюції, розвиток ноосферного стану суспільства засобами освіти, орієнтованої на принципи збалансованого розвитку; системної екологізації продуктивних сил, інституцій суспільства тощо. У якості механізмів реалізації синергетичної методології, адекватних моделей ЗРС розглядаються системи інтегрованого управління ЗСР: місцеві, регіональні, галузеві, корпоративні, державні. *Ключові слова:* спільносвіт, соціоприродна синергія, фундаментальні основи розвитку, збалансований розвиток, синергетична методологія, концептуальна модель, освіта для збалансованого розвитку.

Выбор методологии устойчивого развития: синергетический подход. Ю.Н. Саталкин, А.А. Кремова. Сбалансированное (устойчивое) развитие общества (СРО) рассматривается как сложный синергетический процесс сбалансированной интеграции, взаимодействия социальных, экономических, экологических систем, сфер жизнедеятельности общества.